

Searching PAJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-050396
 (43)Date of publication of application : 20.04.1979

(51)Int.Cl.

G01N 27/30
 H01M 4/06

(21)Application number : 52-117069

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1977

(72)Inventor : NAKAMURA KENICHI
 NANKAI SHIRO
 IIJIMA TAKASHI
 FUKUDA MASATARO

(54) ENZYME ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the solution into a liquid to be metered, to make it possible to reuse an enzyme electrode and to produce an enzyme electrode, which has a long life and a high reliability, by fixing an oxidizable or reducible enzyme and a redox compound in the vicinity of an electric collector.

CONSTITUTION: The lower portion of an electric collector 2 of platinum having a disc shape, which is attached to the bottom recess of an electrode support 1 of cylindrical shape made of an insulating material, is coated with a semipermeable film 3 made of cellophane or collodion and is fixed to the support 1 by means of a ring 4. The space 6 formed between the collector 2 and the film 3 is filled up with an enzyme such as glucose oxidase and a phosphate buffer solution (having a pH of 5.6) of redox polymer according to Formula, which may be a condensation product of quinone, formaldehyde and piperazine hydrochloride, thus forming an enzyme electrode. Since, in this electrode, not only the enzyme but also the redox polymer are macromolecules they are prevented from permeating or moving to the outside of the film 3 but are held under the condition, in which they are fixed in the vicinity of the collector 2

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—50396

⑤Int. Cl.²
G 01 N 27/30
H 01 M 4/06

識別記号 ⑥日本分類
113 D 122
57 E 21

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)4月20日
7363—2G
6821—5H

発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑭酵素電極

①特 願 昭52—117069
②出 願 昭52(1977)9月28日
③発明者 中村研一
門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
同 南海史朗
門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑦発明者 飯島孝志
門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
同 福田雅太郎
門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
⑧出願人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006番地
⑨代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

酵素電極

2、特許請求の範囲

- (1) 少なくとも酸化還元酵素と、この酵素の電子伝達体となるレドックス化合物と、電子集電体とを有し、前記酵素とレドックス化合物を、集電体もしくはその近傍に固定化したことを特徴とする酵素電極。
- (2) 前記レドックス化合物とともに前記酵素の電子伝達体となる補酵素を有し、この補酵素が集電体もしくはその近傍に固定化された特許請求の範囲第1項記載の酵素電極。
- (3) レドックス化合物がポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の酵素電極。
- (4) レドックス化合物が化学結合により集電体に固定された特許請求の範囲第1項または第2項記載の酵素電極。

3、発明の詳細な説明

本発明は酵素電極の改良に関する。さらに詳し

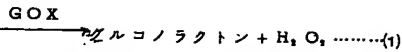
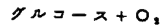
くは、酵素の特有的触媒作用を受ける物質である各種基質の濃度を電気化学的に測定するための電極、あるいは酸素電極などの対極との組み合わせにより基質のもつ化学エネルギーを電気エネルギーに変換するための電池に用いられる電極に関する。

生体内におけるエネルギー変換には、酸化還元酵素が主に関与しており、この種の酵素反応を工業的に利用する試みが最近盛んである。例えば酵素を電気化学的測定と組み合わせて酵素基質の濃度を測定するいわゆる酵素電極について数多くの提案がある。

まず、本発明に用いられる酸化還元酵素について、これが触媒作用をする酸化還元反応と電気化学測定との関係を説明する。

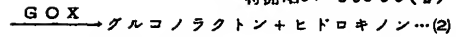
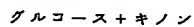
一般に酸化還元酵素によって基質の酸化還元を行う場合、電子伝達体を必要とする。例えば酵素としてグルコースオキシダーゼ(以下G O Xと略す)を用い、グルコースの酸化反応を行わせる場合には、以下の反応式に示すように、酸素O₂が電子伝達体、特に電子受容体としての働きをして

いる。



すなわち、グルコースはGOXの触媒作用でグルコンラクトンに酸化(脱水素)され、同時に O_2 はグルコースからの電子(水素)を受容して H_2O_2 に還元される。ここで酸素あるいは過酸化水素は、グルコースと異なり電気化学的濃度測定の対象となりうるため、上記反応式(1)で消費される O_2 あるいは生成される H_2O_2 の電気化学測定から間接的にグルコース濃度の測定が可能となる。

一方GOXの場合、天然の電子受容体である O_2 のかわりに、キノン、メチレンブルー、2,6-ジクロロフェノールインドフェノール、フェリシアン化カリ等、レドックス化合物の名前で総称される各種の人工電子受容体おきかえることができる。例えば O_2 のかわりにキノンを用いると下記に示す反応がおこる。

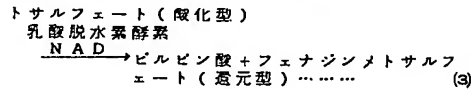


ここで、キノンやヒドロキノンは電極活性物質であり、電気化学的に濃度測定が可能であることから、やはりグルコースの濃度測定が可能となる。

GOX以外には、キサンチンオキシダーゼ、アミノ酸オキシダーゼ、ウリカーゼ、アルデヒドオキシダーゼ等が、 O_2 のごとき天然の電子受容体にかわり、人工のレドックス化合物でもその作用を示しうる酸化還元酵素である。

また酸化還元酵素の種類によっては、基質の酸化還元反応に際しての電子伝達体として、補酵素と呼ばれる一群の化合物の一つを必要とするものがある。例えば、アルコール脱水素酵素や乳酸脱水素酵素ではニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)が補酵素として必要である。このNADは補酵素として代表的なものであるが、その他ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリノ酸、ピリドキサルリン酸、コエンザイムA、リボ酸、葉酸といったものが補酵素として知られている。これら補酵素を、前述した O_2 のように人工

のレドックス化合物で直接おきかえることは実際上不可能である。しかし、補酵素とともにレドックス化合物を共存させると、このレドックス化合物の電気化学的測定によって基質濃度の測定が可能である。例えば酵素として乳酸脱水素酵素、補酵素としてNAD、レドックス化合物としてフェナジンメトサルフェートを用いると、以下のよう



この場合、フェナジンメトサルフェートはNADを経由して電子を受容する電子伝達体として作用している。ここで生成する還元型のフェナジンメトサルフェート濃度を電気化学的に測定し、乳酸濃度を求めることができる。

以上のように、酵素反応を電気化学反応に関連づける試みは各種ある。これらのなかで、酸化還元酵素を固定化して用いた酵素電極についての従来例を以下に説明する。

米国特許第3,642,662号明細書には、ポーラログラフ酸素電極の酸素透過膜の外側を、アクリルアミドゲル中にGOXを包埋させた固定化酵素膜でおおった酵素電極が示されている。これは先きに説明した酵素を触媒としてグルコースと反応する O_2 濃度を電気化学的に測定する方式である。この方式は、 O_2 濃度の測定値が、電極付近の溶存酸素濃度に大きく影響されるので、安定した測定値を得ることが困難である。また酸素は、酵素固定膜、酸素透過膜の2重の膜を通して電極まで拡散する必要があり、応答速度が遅くなる傾向がある。

米国特許第3,838,033号明細書には、集電体の外側を半透膜でおおひ、半透膜と集電体との空間内に酵素(GOX)とレドックス化合物を存在させる構造の酵素電極が示されている。この場合、レドックス化合物は、この空間内に、一部が溶解しない状態で大過剰に存在している。これは先きに説明したレドックス化合物の濃度を電気化学的に測定する方式である。

このレドックス化合物濃度は、前記の酵素濃度と異なり一定値を保ち、ある程度安定な測定値が得られる。しかし、ここで用いられている半透膜は、巨大分子である酵素は透過させないが、小分子である基質は自由に透過させるものであり、基質と同程度の大きさの分子であるレドックス化合物は当然膜外へ移動して失われていく。この失われた分は、膜内の溶解していない形で存在するレドックス化合物が溶解することによりある程度は供給される。しかしこれも限度があり、電極寿命は、酵素の寿命によるよりもむしろレドックス化合物が失われることによつて決定されてしまい、大変短いものである。またこの構成で微小電極を作製し、生体内の基質濃度を直接測定しようとしても、レドックス化合物の生体内への溶出の影響を考えると、実用的には不可能である。

また乳酸脱水素酵素やアルコール脱水素酵素を包埋固定化したコラーゲン膜を集電体に密着させた酵素電極を用い、基質である乳酸やエタノール濃度を測定した例がある (Bulletin of the Chem.

この場合は、必要な補酵素 (NAD) やレドックス化合物 (フェナジンメトサルフェート) は基質の存在する溶液中に溶解させる。従つて、濃度のたびごとに高価なこれら試薬が使い棄てになるので、実的に好ましいことではない。さらに測定に際し、常に一定量のレドックス化合物や補酵素を溶液中に加える必要があり、測定操作も煩雑である。また生体の直接測定は当然不可能である。

以上述べたように、固定化酸化還元酵素を用いた従来の酵素電極は、いずれも本質的な問題点をそんでおり、広く実用化に至っていないのが現状である。

本発明はこれらの問題を解決するために、酸化還元酵素の固定化に加えて、これら酸化還元酵素の電子伝達体となるレドックス化合物をも新たに固定化した酵素電極を提供するものである。本発明はまた補酵素を必要とする酸化還元酵素を用いる場合にはこの補酵素をレドックス化合物とともに新たに固定化した酵素電極を提供するものであ

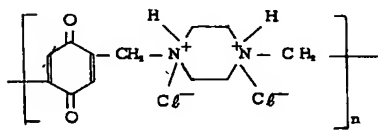
る。

以下本発明をその実施例により説明する。

まずレドックス化合物の固定化法として、レドックス化合物をポリマー中に導入した高分子化合物 (レドックスポリマーあるいは酸化還元樹脂の名称で総称される) を用い、固定化酵素と組み合わせる例を示す。

実施例 1

酵素として G O X、レドックスポリマーとして下記の構造式で示されるキノンとホルムアルデヒドと塩酸ピペラジンの縮合ポリマーを用いた。



第 1 図は酵素電極の構造を示すもので、1 は絶縁材よりなる円筒状の電極支持体、2 はその底面に設けた凹部に取り付けた円板状の白金製集電体、3 は支持体をその底面から側面にわたって被覆し

たセロファン、コロジオンなどの半導膜、4 は膜 3 を支持体へ固定するための固定用リング、5 は集電体 2 に接続したリード線である。

支持体 1 の底面には集電体と半導膜との間に空間部 6 が形成されており、この空間部に酵素とレドックス化合物が閉じ込められている。すなわちこの例に用いた上記のレドックスポリマーは水溶性であるので、pH 5.6 のリン酸緩衝液中に G O X とともに溶解させて、膜 3 により空間部 6 内へ閉じ込めた。この場合、酵素及びレドックスポリマーはともに巨大分子であるため、膜 3 の外へ移動することはなく、集電体 2 の近傍へ固定化されていることになる。

この酵素電極の先きに述べた米国特許第 3838033 号の例との大きな違いは、レドックス化合物がポリマー化されている点であり、このためレドックス化合物が電極系外へ溶出することは全くない。

上記の酵素電極 7 を用いた第 2 図のような測定系で、電極 7 を飽和カロメル電極 8 に対し、+0.4 V の定電位に保っており、基質であるグルコー

スの濃度を0から 3×10^{-3} モル/lに变化させた場合のアノード電流の変化量(レドックスポリマーの還元型の酸化電流)を測定した。なお第2図において、9は塩橋、10は対極、11は基質を含む緩衝液である。

第3図にグルコース濃度変化に伴う電流の時間変化を示す。約2分でグルコースに起因する電流は定常値に達し、 $25 \mu A$ の増加がみられる。

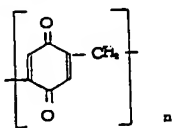
同じ系で各種のグルコース濃度に対する定常電流の変化量をプロットした結果を第4図に示す。すなわち 0.5×10^{-3} から 4×10^{-3} モル/lのグルコースの濃度範囲で、濃度と電流増加量との間に直線性がみとめられ、本発明による酵素電極を用いてグルコースの定量が可能となることがわかる。この酵素電極は、緩衝液中につけ保存すると約2カ月にわたって測定が可能であった。

なお酵素は、単に緩衝液中に溶解させ、半透膜で溶出を防止するだけでなく、アクリルアミドゲルを利用した包括法や、グルタルアルデヒドによる架橋法で固定して用いることもできる。グルタ

ルのポリマーは緩衝液中に不溶であるため、この微粉末をG.O.Xとともに炭素粉末などの集電体と混合させ、緩衝液を加えてゲル状にし、このゲル状物を第1図の空間部分6に存在させ酵素電極を製作した。この場合、酵素ならびにレドックス化合物は集電体(炭素)と一体化されて、第2の集電体の白金板2の近傍に固定されていることになる。

この酵素電極について、実施例1と同様の条件でグルコースに対する応答特性をみた。 3×10^{-3} モル/lのグルコースに対して約 $30 \mu A$ の電流増を示し、約1分で電流は定常値に達した。そして約1カ月にわたってグルコースの測定が可能であった。

さらにレドックスポリマーとして、水不溶性のキノン、ホルムアルデヒド縮合レドックスポリマーを用いた場合にも同様の特性を示した。

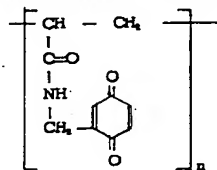


ルアルデヒドを用いて固定した酵素を、前記した第1図の電極の空間部分6の緩衝液中に分散させた酵素電極は、 3×10^{-3} モル/lのグルコース濃度変化に対して約 $20 \mu A$ の電流増加が認められ、約3分で電流値は定常に達した。この電極は約4カ月にわたってグルコース濃度の測定が可能であった。

またグルタルアルデヒドを用いた固定化酵素は、緩衝液中に分散させるのみでなく、第1図の半透膜3表面に直接固定化することもできる。この場合の電極特性は、緩衝液中に分散した前述の方法と大きな差はみとめられなかった。

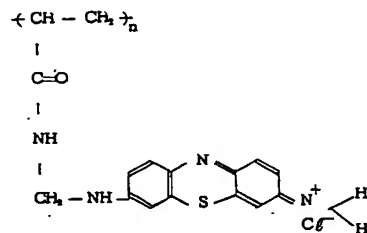
実施例2

酵素としてG.O.X、レドックスポリマーとしてメチロール化ポリアクリルアミドにキノンが結合した下記の構造式で示される化合物を用いた。



実施例3

酵素としてグルタルアルデヒドで架橋したG.O.X、レドックスポリマーとして、メチロール化ポリアクリルアミドにチオニンを結合させた下記の構造式で示される化合物を用い、これらを炭素粉末と混合し、さらに結着剤のフッ素樹脂粉末を加えてプレス成型し、白金集電体と接触させた。

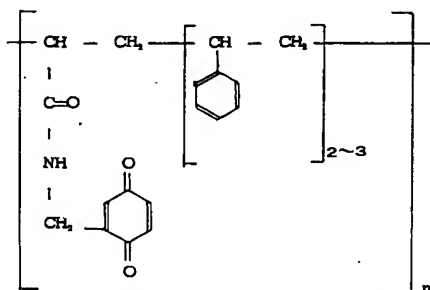


このように構成した酵素電極では、半透膜がなくとも酵素ならびにレドックス化合物は液中に溶出せず、酵素ならびにレドックス化合物が集電体(炭素)と一体化して第2の集電体(白金)近傍に固定化されている。

この電極を飽和カロメル電極に対して0Vの定電位で同様の測定をすると、 3×10^{-3} モル/lのグルコースに対して約15 μ Aの電流増を示し、約1分で定常値に達した。

実施例4

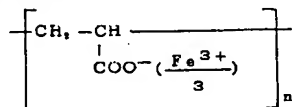
レドックスポリマーとしてステレンとアクリルアミドの共重合体のメチロール化物にキノンを結合させた下記の構造式で示される化合物を用いた。



この化合物のテトラヒドロフラン溶液を白金集電体表面に塗布乾燥し、さらにこの上にGOXをグルタルアルデヒドを用い直接固定化して酵素電

ロメル電極に対して0.4Vの定電位に保ってグルコースに対する応答をみると、 3×10^{-3} モル/lのグルコースに対し約15 μ Aの電流増を示し、約1分で電流は定常値に達した。

またレドックスポリマーとして下記の構造式で示されるポリアクリル酸の鉄塩を用いた場合も同様の結果が得られた。



実施例5

酵素としてウリカーゼを用い実施例3と同様にして作製した酵素電極は、尿酸 1×10^{-3} モル/lに対して約5 μ Aの電流増を示し、約2分で電流は定常値を示した。この電極は、約1カ月にわたって尿酸の濃度測定が可能であった。

実施例7

酵素としてキサンチンオキシダーゼを用い、実施例2と同様にして作製した電極は、キサンチン

を作製した。このレドックスポリマーはテトラヒドロフランに可溶であるが緩衝液には不溶である。このようにして酵素ならびにレドックス化合物が集電体表面に一体化して固定され、半透過膜による保持は実施例3と同様に必要はなくなる。

この酵素電極の構造を第5図に示す。12は白金集電体、13は集電体上に塗布されたレドックスポリマー、14は共有結合している酵素、15は集電体のリード線である。

この電極の特性は、 3×10^{-3} モル/lのグルコースに対して約40 μ Aの電流増を示し、約1分で電流は定常値に達した。そして約2カ月にわたってグルコース濃度の測定が可能であった。

実施例6

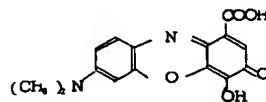
レドックスポリマーとしてAmberlite IK-120の名で販売されている陽イオン交換樹脂にフェリシアン化カリを吸収させたイオン交換樹脂を用い、これに炭素粉末、グルタルアルデヒドで架橋したGOXと、フッ素樹脂粉末を混合し、白金集電体上にプレス成型して酵素電極を作製した。飽和カ

1×10^{-3} モル/lに対して約10 μ Aの電流増を示し、約2分で電流は定常値を示した。またこの電極は約1カ月にわたりキサンチンの濃度測定が可能であった。

つぎにレドックス化合物を直接集電体上に化学結合を利用して固定化した例を説明する。

実施例8

レドックス化合物としてガロニアニン



をSnO₂ネサガラス集電体上にその表面水酸基を利用してエステル結合で直接固定化し、さらにその上にGOXをグルタルアルデヒドで固定化して酵素電極を作製した。このように酵素、レドックス化合物が一体固定化されたSnO₂電極では、グルコース 3×10^{-3} モル/lに対して10 μ Aの電流増加が起こり、約2分で電流は定常値を示した。

実施例9

カーボン集電体表面のカルボキシル基と、イン
ドフェノール

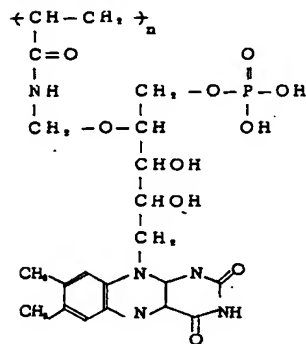
$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ の水酸基とを
反応させ、エステル結合でレドックス化合物を前
記集電体表面に固定し、さらにこの表面に酵素と
してアルデヒドオキシダーゼを直接グルタルアル
デヒドを用いて架橋固定化する。この様にして作
製した酵素電極は、アセトアルデヒド 1×10^{-3} モル
/ℓ に対し $5 \mu\text{A}$ の電流増がみられ、電流は約 2
分で定常値を示した。

つぎに酵素、レドックス化合物の固定化に加え
て、補酵素をも含めて固定した酵素電極について
説明する。

実施例 10

補酵素として代表的なニコチンアミドアデニン
ジヌクレオチド (NAD) を用い、これを多糖ポ
リマー担体であるセファロースに共有結合させて
固定化する。一方レドックスポリマーとして、メ
チロール化ポリアクリルアミドにリボフラビン
ーボリン酸エステルを結合させた下記の構造式で

示される化合物を用いる。



上記の固定化 NAD、及びレドックスポリマー
をグラファイト粉末と混合してプレス成型し、こ
の成型体の表面にアルコール脱水素酵素をグルタ
ルアルデヒドを利用して架橋固定化した。

こうして酵素、レドックス化合物及び補酵素を
一体に固定化した電極を、飽和カロメル電極に対
し -0.1 V の定電位に設定して、エタノールに対
する応答をみると、 1×10^{-3} モル/ℓ のエタノール

濃度の増加に対して約 $20 \mu\text{A}$ の電流増を示し、
電流は約 3 分で定常値に達した。

実施例 11

補酵素 NAD と乳酸脱水素酵素とを溶解した pH
7.7 のリン酸緩衝液を、グラファイト粉末と実施
例 10 で用いたレドックスポリマーとの混合粉末
に加え、乾燥させた後、グルタルアルデヒドを作
用させ、補酵素及び酵素をグラファイトとレドッ
クスポリマーの混合粉末上に同時に架橋固定化す
る。このようにしてできた粉末をプレス成型する
ことによって酵素、レドックス化合物、補酵素が
集電体と一体に固定化された酵素電極ができる。

この酵素電極は実施例 10 と同一の条件で、
 1×10^{-3} モル/ℓ の乳酸に対して約 $15 \mu\text{A}$ の電
流増を示した。

以上説明した実施例では、集電体材料として、
白金、炭素 (グラファイトを含む)、酸化スズに
ついて述べたが、その他金、銀、イリジウム、パ
ラジウム等の貴金属やこれらの合金、あるいはチ
タニウム、タンタル等の耐腐食性金属や合金、酸

化ルチウムなどの導電性酸化物、シリコン、ゲ
ルマニウム、酸化チタンなどの半導体を用いても
よい。

また酵素固定法として半透膜を用いる溶出防止
法、アクリルアミドを用いる包接法、グルタルア
ルデヒドを用いる架橋法について述べたが、酵素
を共有結合によって直接水不溶性担体上に結合す
ることも可能である。さらにレドックスポリマー
としていくつかの例をあげたが、これらは必ずし
も正確にポリマーとして化学式に示した構造を有
していない可能性もあり、例えばポリマー鎖間の
橋かけやレドックス化合物の鎖中からの脱落など
もありうる。

いずれにしても本発明の要点は、酸化還元酵素
の電子伝達体であるレドックス化合物及び前記酵
素によって必要とされる補酵素を、酵素とともに
集電体と一体に、もしくはその近傍に固定するこ
とであり、この固定化のためのレドックス化合物
誘導体、レドックスポリマーや集電体の表面修飾
などの種類、や酵素、補酵素の固定化法の種類の

違ひは実施例のものに制限されることはない。
さらに酵素、レドックス化合物、補酵素は2種類以上であってもよく、これらの固定化は一つの固定化法でなく種々の固定化法の組み合わせも可能である。

さらに酵素について述べるならば、酸化還元酵素に属さない酵素を酸化還元酵素とともに固定化し、第一段階で前者に属する酵素反応で前者の基質を反応させ後者に属する酵素の基質に変換する複合酵素反応系を用いることも可能である。また酵素については、天然抽出物をそのまま使用するのではなく、若干の化学修飾を加え、活性を上げて使用することもできる。さらにこれら酵素を含んだ微生物やオルガネラを、それらから酵素を単離せずに直接固定化し、電極に組み入れることも可能である。

以上のように、酸化還元酵素、レドックス化合物、さらには補酵素を、集電体近傍にあるいは集電体と一体化して、固定化することにより、酵素、レドックス化合物さらに補酵素が被測定液中に溶

特開昭54-50396(7)

出することなく再使用が可能で、長寿命かつ取り扱いの簡便な、高信頼性の酵素電極を得ることができる。さらに酵素電極、参照電極及び対極の測定電極系をコンパクトにまとめた微小複合電極を作製することにより、生体液中に異種物質を混入させることなく、生体内基質濃度を直接、短時間で測定することもできる。

さらに本発明による酵素電極は、基質濃度測定用に限らず電池用電極にも用いられる。たとえば実施例3にのべたグルコースオキシダーゼ、チオニン固定化酵素電極は、対極として酸素電極を用いると、グルコースを燃料とする燃料電池を構成できる。第6図に燃料電池の構造を示す。

図において、16は酵素電極、17は酸素電極、18はセパレータ、19は電解液の例えばリン酸緩衝液である。20はガス室で酸素または空気が供給される。21は液室で燃料であるグルコースの溶液が供給される。

この電池は、約0.7Vの電圧を発生し、1mA程度の電流値を得ることができた。この場合、酵

素、レドックス化合物は当然固定化されており、燃料液中加入して補給する必要はなく、真の意味での燃料補給型電池となり約6カ月にわたる長寿命を実現できた。

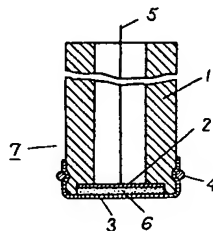
その他、各種物質の合成に、この電極を用いることも可能で、グルコースからのグルコン酸（直接生成するグルコノラクトンの加水分解物）、乳酸からのピルビン酸などがその例である。この場合、生成物中に酵素、レドックス化合物、補酵素といった異物が混在せず生成物の単離が著しく簡単となるといった利点もある。

4. 図面の簡単な説明

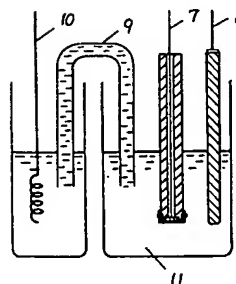
第1図は本発明の一実施例における酵素電極の構造を示す要部の断面図、第2図は酵素電極を用いた測定系の構成を示す図、第3図は酵素電極のグルコースに対する応答特性を示す図、第4図はグルコース濃度と電流変化との関係を示す図、第5図は酵素電極の他の実施例を示す略図、第6図は酵素電極を用いた電池の略図である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

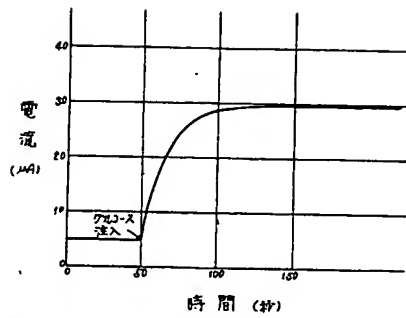
第 1 図



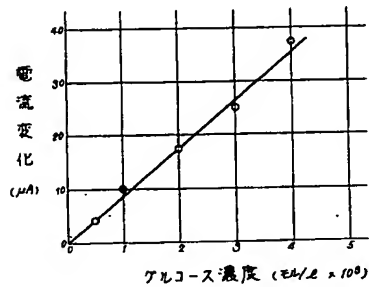
第 2 図



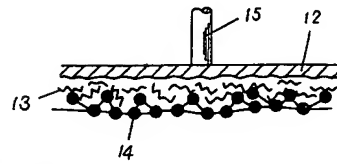
第 3 図



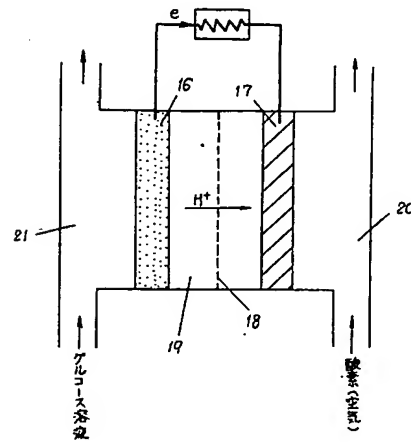
第 4 図



第 5 図



第 6 図



手続補正書

昭和 53 年 通 月 30 日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 52 年 特 許 願 第 117069 号

2 発明の名称

酵素電極

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 山 下 俊 彦

4 代 理 人 〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男
(ほか 1 名)

(連絡先 電話06-57437-1121 特許分室)

5 補正の対象

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄
- (2) 明細書の発明の詳細な説明の欄 6.1

6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙のように訂正します。
- (2) 明細書第4頁第6行の「ウリカーゼ」を削除します。
- (3) 同第10頁第1行および第4行の「半透膜」を「半透膜」と訂正します。
- (4) 同第16頁第8行の「共有結合」を「架橋結合」と訂正します。
- (5) 同第17頁下から8〜3行目の「酵素として………実施例7」を削除します。
- (6) 同第18頁第7行の「実施例8」を「実施例7」と訂正します。
- (7) 同第18頁下から1行目の「実施例9」を「実施例8」と訂正します。
- (8) 同第19頁第14行の「実施例10」を「実施例9」と訂正します。
- (9) 同第21頁第3行の「実施例11」を「実施例10」と訂正します。
- (10) 同第21頁第13行の「実施例10」を「実

施例9」と訂正します。

(11)同第22頁第1行の「ルチテニウム」を「ル
テニウム」と訂正します。

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも酸化還元酵素と、この酵素の電子伝達体となるレドックス化合物と、電子集電体とを有し、前記酵素とレドックス化合物を、集電体上もしくはその近傍に固定化したことを特徴とする酵素電極。
- (2) 前記レドックス化合物とともに前記酵素の電子伝達体となる補酵素を有し、この補酵素が集電体上もしくはその近傍に固定化された特許請求の範囲第1項記載の酵素電極。
- (3) レドックス化合物が高分子化合物である特許請求の範囲第1項または第2項記載の酵素電極。
- (4) レドックス化合物が化学結合により集電体に固定された特許請求の範囲第1項または第2項記載の酵素電極。